



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 199 11 910 A 1**

(5) Int. Cl. 7:
C 07 C 7/10

(21) Aktenzeichen: 199 11 910.4
(22) Anmeldetag: 17. 3. 1999
(43) Offenlegungstag: 21. 9. 2000

(71) Anmelder:
Linde AG, 65189 Wiesbaden, DE

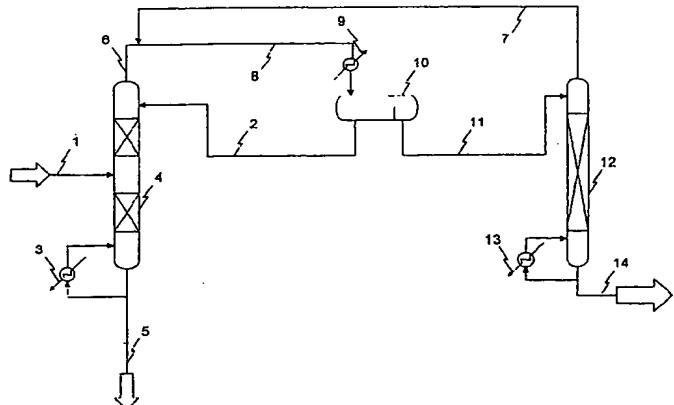
(72) Erfinder:
Becker, Hans, Dr.-Ing., 81479 München, DE; Godorr,
Sven, Dipl.-Ing., 81479 München, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Verfahren zur Abtrennung von Oxygenaten aus einem Kohlenwasserstoff-Strom

(55) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Oxygenaten aus einem Einsatz (1) mit Kohlenwasserstoffen und den Oxygenaten durch Flüssig/Flüssig-Extraktion mit einem Lösungsmittel als Extraktionsmittel oder durch Azeotropdestillation (Fig. 1) mit dem Lösungsmittel (2) als Schleppmittel.

Erfindungsgemäß wird das Lösungsmittel (2) mit Wasser und mindestens einem Alkohol aus der Gruppe Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol gebildet.



DE 199 11 910 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Oxygenaten aus einem Einsatz mit Kohlenwasserstoffen und den Oxygenaten durch Flüssig/Flüssig-Extraktion mit einem Lösemittel als Extraktionsmittel oder durch Azeotropdestillation mit dem Lösemittel als Schleppmittel.

Flüssigprodukte der Fischer-Tropsch-Synthese enthalten stets neben den erwünschten Kohlenwasserstoffen auch sogenannte Oxygenate wie Carbonsäuren, Ketone, Aldehyde, Ester und Alkohole, also Kohlenwasserstoffverbindungen mit mindestens einem Sauerstoffatom im Molekül, die in der Nähe der jeweiligen Kohlenwasserstoffe sieden. Da sich die Oxygenate in ihrer Polarität deutlich von den Kohlenwasserstoffen unterscheiden, bilden sie mit diesen häufig azeotrope Gemische. Vor allem bei Kohlenwasserstoffen mit mehr als ca. fünf bis sechs Kohlenstoffatomen im Molekül ist die Vielzahl der möglichen Verbindungen so groß, daß es immer einige Oxygenate gibt, die mit den erwünschten Kohlenwasserstoffen azeotrope Gemische bilden. Es ist daher unmöglich diese Kohlenwasserstoffe als Reinstoffe aus sie enthaltenden Fraktionen alleine durch Destillation zu gewinnen.

Die organischen Säuren können leicht durch basisch reagierende Lösungen neutralisiert und damit entfernt werden. Schwieriger ist die Abtrennung der anderen Oxygenate. Prinzipiell kommen dafür alle zur Auf trennung von azeotropen Gemischen entwickelten Verfahren in Frage, wie zum Beispiel Absorption, Extraktion, extractive und azeotrope Destillation und Destillation bei unterschiedlichen Druckstufen. Selbstverständlich soll aus wirtschaftlichen Gründen das Gesamtverfahren mit möglichst geringem Aufwand zu bauen und zu betreiben sein.

Bei einem (in einer derzeit im Bau befindlichen Anlage zur Gewinnung von 1-Oktan) verwendeten Verfahren werden z. B. zuerst die organischen Säuren mittels einer wässrigen Carbonatlösung neutralisiert, die sich dabei bildenden Salze durch Dekantieren abgetrennt und in einem weiteren Verfahrensschritt die anderen Oxygenate mittels einer Extractivdestillation entfernt. Mit diesem Verfahren kann zwar das 1-Oktan mit hoher Reinheit in Bezug auf alle Oxygenate dargestellt werden, es ist jedoch insgesamt recht aufwendig.

Um sämtliche Oxygenate gemeinsam in einem einzigen Verfahrensschritt durch eine Flüssig/Flüssig-Extraktion oder durch eine Azeotropdestillation abzutrennen, fehlte ein geeignetes als Extraktionsmittel oder als Schleppmittel verwendbares Lösemittel.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Lösemittel für Oxygenate zur gemeinsamen Entfernung der Oxygenate aus einem möglichst großen Spektrum von Kohlenwasserstoffen zu finden. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren zur Abtrennung der Oxygenate aufzuzeigen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst von einem Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Ausführungen der Erfindung sind Gegenstand von Unteransprüchen.

Kennzeichnend an der Erfindung ist, daß das Lösemittel mit Wasser und mindestens einem Alkohol aus der Gruppe Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol gebildet wird.

Mit diesen Lösemitteln aus leichten Alkoholen und Wasser werden sowohl bei der Extraktion als auch bei der Destillation gute Trennwirkungen bezüglich der Oxygenate erreicht. Bei bisher untersuchten Modell-Einsätzen haben sich insbesondere Lösemittel mit Ethanol als leichtem Alkohol bewährt, und zwar sowohl für die Azeotropdestillation als auch für die Flüssig/Flüssig-Extraktion.

Die Entfernung der Oxygenate in einem Verfahrensschritt hat der Fachmann bisher nicht in Betracht gezogen, weil die

hohen Anforderungen an ein geeignetes Lösemittel nicht erfüllt werden konnten. Die Vorteile der erfindungsgemäßen Lösemittel sind: Sie verhalten sich gegenüber dem Einsatz weitgehend inert, sind nicht korosiv, bis auf Methanol ungiftig, thermisch stabil – also auch in beheizten Kolonnen einsetzbar – besitzen einen ausreichend niedrigen Gefrierpunkt, Spuren der leichten Alkohole im Produkt beeinträchtigen dessen Gebrauchswert nicht und die Lösemittel sind kostengünstig am Markt erhältlich. Die im Verfahren erforderliche Abtrennung der leichten Alkohole von den eingesetzten Kohlenwasserstoffen ist wegen des niedrigen Siedepunktes der leichten Alkohole besonders einfach. Dies wird bei den nachfolgend vorgeschlagenen Ausführungen des erfindungsgemäßen Verfahrens deutlich.

Bei einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden einer ersten Azeotropdestillation der Einsatz und ein Lösemittelstrom zugeführt und erstens ein Flüssigstrom mit den Oxygenaten gewonnen und einer Verwendung zugeleitet und zweitens ein Gasstrom mit Kohlenwasserstoffen und dem Lösemittel abgetrennt, kondensiert und unterkühlt und aus dem unterkühlten Strom durch Dekantieren eine kohlenwasserstoffreiche und eine lösemittelreiche Phase gewonnen, wobei die lösemittelreiche Phase als der Lösemittelstrom der ersten Azeotropdestillation zugeführt wird.

Die beim Dekantieren anfallende kohlenwasserstoffreiche Phase kann einer destillativen Lösemittel-Rückgewinnung unterzogen, ein nahezu lösemittel- und oxygenatfreier Kohlenwasserstoffstrom als Wertstoff gewonnen und einer Verwendung zugeführt werden und ein bei der Lösemittel-Rückgewinnung abgestrippter Gasstrom dem in der ersten Azeotropdestillation abgetrennten Gasstrom mit Kohlenwasserstoffen und dem Lösemittel zugemischt und der Mischstrom kondensiert und unterkühlt werden und aus dem unterkühlten Strom durch Dekantieren eine kohlenwasserstoffreiche und eine lösemittelreiche Phase gewonnen werden, wobei die lösemittelreiche Phase als der Lösemittelstrom der ersten Azeotropdestillation zugeführt wird.

Die beim Dekantieren anfallende lösemittelreiche Phase wird mit Vorteil angewärmt, bevor sie als der Lösemittelstrom der ersten Azeotropdestillation zugeführt wird.

Der bei der ersten Azeotropdestillation anfallende Gasstrom mit Kohlenwasserstoffen und dem Lösemittel kann in zwei aufeinanderfolgenden Stufen kondensiert werden, wobei in der ersten Stufe die teilweise Kondensation im indirekten Wärmeaustausch mit dem Lösemittelstrom unter Anwärmung des Lösemittelstromes vorgenommen wird.

Der Lösemittelstrom kann am obersten theoretischen Boden der ersten Azeotropdestillation oder zumindest teilweise an einen Boden weiter unten eingespeist werden. Dies erleichtert die Einstellung eines stabilen Betriebes der Destillation bei Schwankungen der Zusammensetzung des Einsatzes und ermöglicht die Trennwirkung bei der Destillation besser zu steuern.

Zur Wasserausschleusung kann mindestens ein Teilstrom der beim Dekantieren anfallenden lösemittelreichen Phase einer zweiten Azeotropdestillation unterzogen werden, bei der nahezu reines Wasser als Sumpfprodukt und ein an Wasser abgereicherter Lösemittelstrom als Kopfprodukt gewonnen werden. Die zweite Azeotropdestillation ermöglicht eine einfache Abtrennung von Wasser aus dem Teilstrom. Aus organischen Säuren im Einsatz können sich nämlich in einer sehr langsam ablaufenden Reaktion mit Alkoholen Ester und dabei auch Wasser bilden, wobei das Wasser sich im Lösemittel auf lange Sicht betrachtet anreichern könnte.

Der an Wasser abgereicherte Lösemittelstrom kann total kondensiert und als flüssiges Kopfprodukt der zweiten Azeotropdestillation gewonnen, in einen oberen Bereich der

ersten Azeotropdestillation eingespeist und als Rücklauf verwendet werden.

Der an Wasser abgereicherte Lösemittelstrom kann als gasförmiges Kopfprodukt der zweiten Azeotropdestillation abgezogen und in einen unteren Bereich der ersten Azeotropdestillation eingespeist und dort als Strippdampf verwendet werden.

Bei einer andern vorteilhaften Ausgestaltung des erfundungsgemäßes Verfahrens wird einer Flüssig/Flüssig-Extraktion der Einsatz und ein Lösemittelstrom zugeführt und erstens ein aus Kohlenwasserstoffen und Resten des Lösemittels bestehendes Raffinat und zweitens als Extrakt das mit den Oxygenaten und geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen beladene Lösemittel gewonnen, wobei der Extrakt einer destillativen Lösemittelregenerierung zugeführt wird und bei der Lösemittelregenerierung einerseits ein Flüssigkeitstrom mit den Oxygenaten abgetrennt und einer Verwendung zugeleitet wird und andererseits ein Gasstrom mit dem Lösemittel und den Kohlenwasserstoffen gewonnen, der Gasstrom kondensiert, unterkühlt und aus dem unterkühlten Strom durch Dekantieren eine kohlenwasserstoffreiche und eine lösemittelreiche Phase gewonnen werden, wobei die lösemittelreiche Phase teilweise als der Lösemittelstrom der Flüssig/Flüssig-Extraktion zugeführt und zu einem anderen Teil als Rücklauf bei der Lösemittelregenerierung verwendet wird.

Die beim Dekantieren anfallende kohlenwasserstofffreie Phase kann dem Raffinat aus der Flüssig/Flüssig-Extraktion beigemischt werden.

Das Raffinat kann einer Lösemittelrückgewinnung unterzogen und ein nahezu lösemittel- und oxygenatfreier Kohlenwasserstoffstrom als Wertstoff gewonnen und einer Verwendung zugeführt und ein bei der Lösemittel-Rückgewinnung abgestrippter Gasstrom dem bei der Lösemittelregenerierung anfallenden Gasstrom zugemischt und gemeinsam mit diesem kondensiert werden.

Zur Wasserausschleusung kann mindestens ein Teilstrom der beim Dekantieren anfallenden lösemittelreichen Phase einer Azeotropdestillation unterzogen werden, bei der nahezu reines Wasser als Sumpfprodukt und ein an Wasser abgereicherter Lösemittelstrom als Kopfprodukt gewonnen werden.

Der an Wasser abgereicherte Lösemittelstrom kann total kondensiert und dieses flüssige Kopfprodukt in den oberen Bereich der destillativen Lösemittelregenerierung eingespeist und dort als Rücklauf verwendet werden.

Der an Wasser abgereicherte Lösemittelstrom kann alternativ gasförmig abgezogen und dieses gasförmige Kopfprodukt in den unteren Bereich der ersten Azeotropdestillation eingespeist und dort als Strippdampf verwendet werden.

Die Erfindung wird anhand von drei Ausführungsformen mit drei Figuren näher erläutert.

Fig. 1 zeigt ein erfundungsgemäßes Verfahren mit Azeotropdestillation in einer Ausführung ohne Wasserausschleusung.

Fig. 2 zeigt ein erfundungsgemäßes Verfahren mit Azeotropdestillation in einer Ausführung mit Wasserausschleusung,

Fig. 3 zeigt ein erfundungsgemäßes Verfahren mit Flüssig/Flüssig-Extraktion.

Die **Fig. 1** zeigt schematisch die wesentlichen Teile einer Azeotropdestillation zur gemeinsamen Abtrennung aller Oxygenate aus einem Einsatz 1 mit Kohlenwasserstoffen und den Oxygenaten. Der Einsatz 1 und ein Lösemittelstrom 2 mit Wasser und Ethanol werden einer mit Dampf 3 indirekt beheizten Azeotropdestillation 4 zugeführt. Bei der Destillation wird ein Flüssigstrom 5 mit den Oxygenaten gewonnen und einer Verwendung zugeführt, außerdem ein

Gasstrom 6 mit Kohlenwasserstoffen und dem Lösemittel. Dem Gasstrom 6 wird ein Rückgasstrom 7 aus einer stromab erfolgenden Lösemittelrückgewinnung 12 zugeführt und der resultierende Gasstrom 8 im indirekten Wärmeaustausch mit Kühlwasser 9 kondensiert, unterkühlt und einer Dekantierung 10 unterzogen: Dabei wird erstens eine unterkühlte lösemittelreiche Phase gewonnen und als der Lösemittelstrom 2 der Azeotropdestillation 4 zugeführt und zweitens eine kohlenwasserstoffreiche Phase 11 der Lösemittelstrom 2 Rückgewinnung 12 zugeführt, die mit Dampf 13 beheizt wird. Ein bei der Lösemittelrückgewinnung 12 abgestrippter Gasstrom wird als der Rückgasstrom 7 verwendet und ein nahezu lösemittel- und oxygenatfreier Kohlenwasserstoffstrom 14 aus der Lösemittelrückgewinnung 12 einer weiteren Verwendung zugeführt.

Die **Fig. 2** zeigt schematisch das Verfahren wie in **Fig. 1** jedoch mit zusätzlichen Möglichkeiten zur Ausgestaltung des Verfahrens. Ein erster Teilstrom 15 des Lösemittelstromes 2 wird einer zweiten Azeotropdestillation 16 unterzogen, die mit Dampf 17 beheizt wird. Dabei wird Wasser 18 ausgeschleust und ein entsprechend wasserarmer Lösemittelstrom 19 mit einem zweiten Teilstrom 20 des Lösemittelstromes 2 vereinigt und als vereinigter Lösemittelstrom 2' (wie in **Fig. 1** der Lösemittelstrom 2) der Azeotropdestillation 4 zugeführt. In der **Fig. 2** wird außerdem gezeigt, daß der unterkühlte Strom 2' im Gegenstrom zum Gesamtstrom 8, zweckmäßigerverweise bis in die Nähe des Siedepunktes des Lösemittels angewärmt werden kann mit dem Vorteil, daß der Gesamtstrom 8 vorkondensiert wird und ein Teil des Kühlwassers 9 gespart wird. (Genauso kann auch der Strom 2 in **Fig. 1** im Gegenstrom mit Strom 8 angewärmt werden.) Mit dem Strom 2" (in **Fig. 2** gestrichelt dargestellt) soll angedeutet werden, daß der Lösemittelstrom 2' am obersten Boden der Azeotropdestillation 4 oder zumindest teilweise an einem Boden weiter unten eingespeist werden kann. (Dies gilt auch für den Lösemittelstrom 2 in **Fig. 1**.)

Die **Fig. 3** zeigt schematisch eine Flüssig/Flüssig-Extraktion zur gemeinsamen Abtrennung aller Oxygenate aus einem Einsatz 1 mit Kohlenwasserstoffen und den Oxygenaten. Der Einsatz 1 und ein Lösemittelstrom 2 mit Wasser und Ethanol werden der Flüssig/Flüssig-Extraktion 3 zugeführt. Bei der Extraktion wird erstens ein Raffinat 4 mit Kohlenwasserstoffen und mit Resten des Lösemittels flüssig gewonnen und zusammen mit einem ebenfalls flüssigem Ergänzungsstrom 5 einer mit Dampf 6 beheizten Lösemittelrückgewinnung 7 zugeführt. Zweitens wird als Extrakt ein mit Oxygenaten und geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen beladenes Lösemittel 8 flüssig gewonnen und einer destillativen Lösemittelregenerierung 9 unterzogen, die mit Dampf 10 beheizt wird. Bei der destillativen Lösemittelregenerierung 9 wird einerseits ein Flüssigkeitsstrom 11 mit den Oxygenaten gewonnen und einer Verwendung zugeleitet. Andererseits wird ein Gasstrom 12 mit dem Lösemittel und den Kohlenwasserstoffen gewonnen und der Gasstrom 12 um einen Rückgasstrom 13 aus der Lösemittelrückgewinnung 7 ergänzt und als Strom 14 im Gegenstrom mit Kühlwasser 15 kondensiert, unterkühlt und durch Dekantieren 16 eine unterkühlte lösemittelreiche Phase 17 abgezweigt und teilweise als der Lösemittelstrom 2 bei der Flüssig/Flüssig-Extraktion 3 und zu einem anderen Teil 18 als Rücklauf bei der destillativen verwendet. Selbstverständlich kann auch der als Rücklauf verwendete Teilstrom 18 vor seiner Verwendung bei der Lösemittelregenerierung 9, unter teilweiser Kondensation des Stromes 14, gegen diesen bis in die Nähe seines Siedepunktes angewärmt werden. Beim Dekantieren 16 wird neben der lösemittelreichen Phase 17 eine kohlenwasserstoffreiche Phase gewonnen und als der Ergänzungsstrom 5 verwendet. Ein nahezu lösemittel- und

oxygenatfreier Kohlenwasserstoff-Strom 19 aus der Lösemittelrückgewinnung 7 wird als Produkt flüssig gewonnen und einer weiteren Verwendung zugeführt.

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Abtrennung von Oxygenaten aus einem Einsatz mit Kohlenwasserstoffen und den Oxygenaten durch Flüssig/Flüssig-Extraktion mit einem Lösemittel als Extraktionsmittel oder durch Azeotropdestillation mit dem Lösemittel als Schleppmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösemittel mit Wasser und mindestens einem Alkohol aus der Gruppe Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol gebildet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß einer ersten Azeotropdestillation der Einsatz und ein Lösemittelstrom zugeführt werden und erstens ein Flüssigstrom mit den Oxygenaten gewonnen und einer Verwendung zugeleitet wird und zweitens ein Gasstrom mit Kohlenwasserstoffen und dem Lösemittel, abgetrennt, kondensiert und unterkühlt wird und aus dem unterkühlten Strom durch Dekantieren eine kohlenwasserstoffreiche und eine lösemittelreiche Phase gewonnen wird, wobei die lösemittelreiche Phase als der Lösemittelstrom der ersten Azeotropdestillation zugeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die beim Dekantieren anfallende kohlenwasserstoffreiche Phase einer destillativen Lösemittelrückgewinnung unterzogen, ein nahezu lösemittel- und oxygenatfreier Kohlenwasserstoffstrom als Wertstoff gewonnen und einer Verwendung zugeführt wird und ein bei der Lösemittel-Rückgewinnung abgestrippter Gasstrom dem in der ersten Azeotropdestillation abgetrennten Gasstrom mit Kohlenwasserstoffen und dem Lösemittel zugemischt und der Mischstrom kondensiert und unterkühlt wird und aus dem unterkühlten Strom durch Dekantieren eine kohlenwasserstoffreiche und eine lösemittelreiche Phase gewonnen wird, wobei die lösemittelreiche Phase als der Lösemittelstrom der ersten Azeotropdestillation zugeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die beim Dekantieren anfallende lösemittelreiche Phase angewärmt wird, bevor sie als der Lösemittelstrom der ersten Azeotropdestillation zugeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der bei der ersten Azeotropdestillation anfallende Gasstrom mit Kohlenwasserstoffen und dem Lösemittel in zwei aufeinanderfolgenden Stufen kondensiert wird, wobei in der ersten Stufe die teilweise Kondensation im indirekten Wärmeaustausch mit dem Lösemittelstrom unter Anwärmung des Lösemittelstromes vorgenommen wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösemittelstrom am obersten theoretischen Boden der ersten Azeotropdestillation oder zumindest teilweise an einen Boden weiter unten eingespeist wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Wasserausschleusung mindestens ein Teilstrom der beim Dekantieren anfallenden lösemittelreichen Phase einer zweiten Azeotropdestillation unterzogen wird, bei der nahezu reines Wasser als Sumpfprodukt und ein an Wasser abgereicherter Lösemittelstrom als Kopfprodukt gewonnen werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeich-

6

net, daß der an Wasser abgereicherte Lösemittelstrom total kondensiert und als flüssiges Kopfprodukt der zweiten Azeotropdestillation gewonnen, in einen oberen Bereich der ersten Azeotropdestillation eingespeist und als Rücklauf verwendet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der an Wasser abgereicherte Lösemittelstrom als gasförmiges Kopfprodukt der zweiten Azeotropdestillation abgezogen und in einen unteren Bereich der ersten Azeotropdestillation eingespeist und dort als Strippdampf verwendet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß einer Flüssig/Flüssig-Extraktion der Einsatz und ein Lösemittelstrom zugeführt wird und erstens ein Kohlenwasserstoffe und Reste des Lösemittels enthaltendes Raffinat und zweitens als Extrakt das mit den Oxygenaten und geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen beladene Lösemittel gewonnen werden, wobei der Extrakt einer destillativen Lösemittelregenerierung zugeführt wird und bei der Lösemittelregenerierung einerseits ein Flüssigkeitsstrom mit den Oxygenaten abgetrennt und einer Verwendung zugeleitet wird und andererseits ein Gasstrom mit dem Lösemittel und den Kohlenwasserstoffen gewonnen, der Gasstrom kondensiert, unterkühlt und aus dem unterkühlten Strom durch Dekantieren eine kohlenwasserstoffreiche und eine lösemittelreiche Phase gewonnen werden, wobei die lösemittelreiche Phase teilweise als der Lösemittelstrom der Flüssig/Flüssig-Extraktion zugeführt und zu einem anderen Teil als Rücklauf bei der Lösemittelregenerierung verwendet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die beim Dekantieren anfallende kohlenwasserstoffreiche Phase dem Raffinat aus der Flüssig/Flüssig-Extraktion beigemischt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Raffinat einer Lösemittelrückgewinnung unterzogen und ein nahezu lösemittel- und oxygenatfreier Kohlenwasserstoffstrom als Wertstoff gewonnen und einer Verwendung zugeführt und ein bei der Lösemittel-Rückgewinnung abgestrippter Gasstrom dem bei der Lösemittelregenerierung anfallenden Gasstrom zugemischt und gemeinsam mit diesem kondensiert wird.

13. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß zur Wasserausschleusung mindestens ein Teilstrom der beim Dekantieren anfallenden lösemittelreichen Phase einer Azeotropdestillation unterzogen wird, bei der nahezu reines Wasser als Sumpfprodukt und ein an Wasser abgereicherter Lösemittelstrom als Kopfprodukt gewonnen werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der an Wasser abgereicherte Lösemittelstrom total kondensiert und dieses flüssige Kopfprodukt in den oberen Bereich der destillativen Lösemittelregenerierung eingespeist und dort als Rücklauf verwendet wird.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der an Wasser abgereicherte Lösemittelstrom gasförmig abgezogen und dieses gasförmige Kopfprodukt in den unteren Bereich der ersten Azeotropdestillation eingespeist und dort als Strippdampf verwendet wird.

- Leerseite -

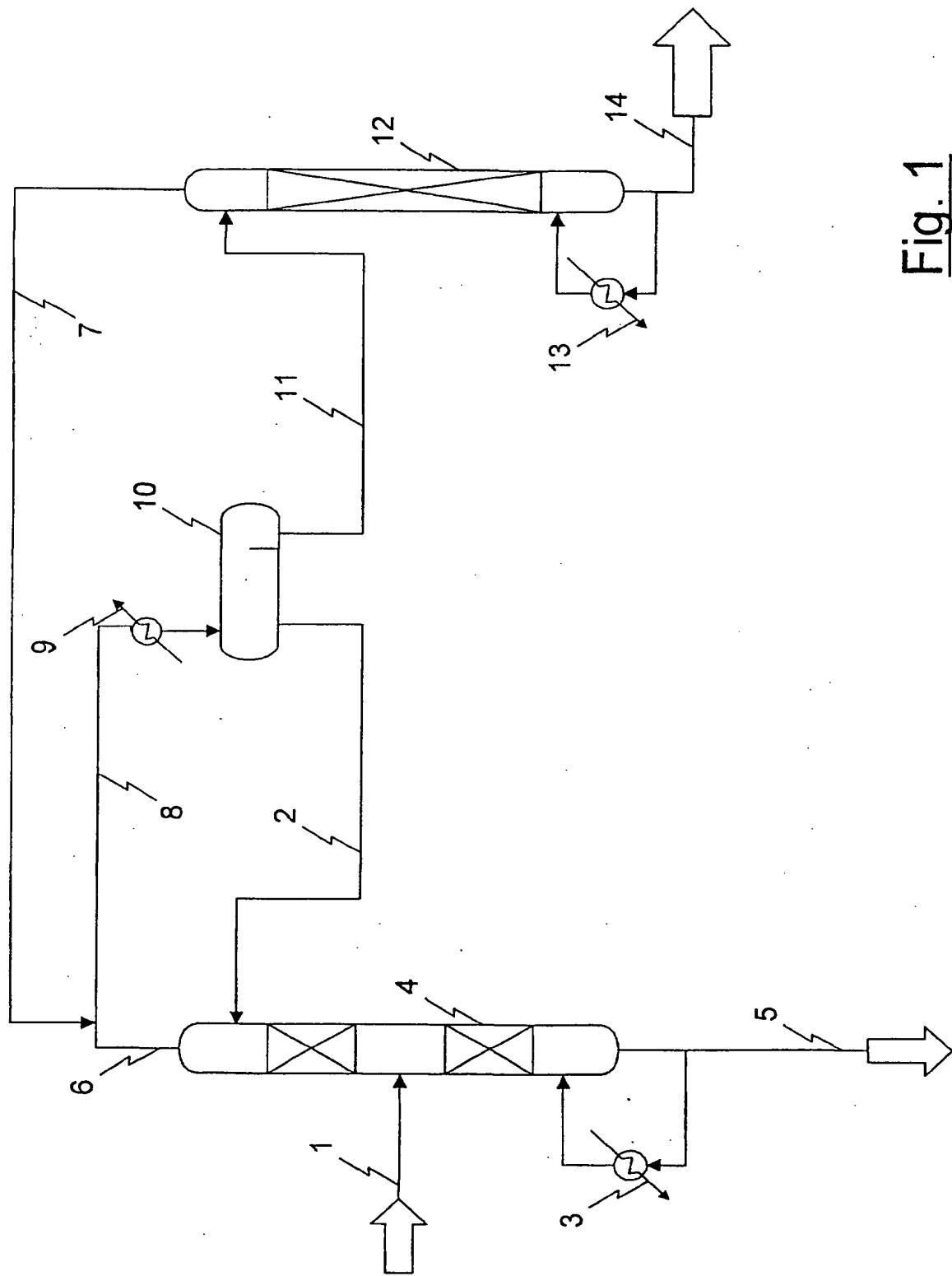


Fig. 1

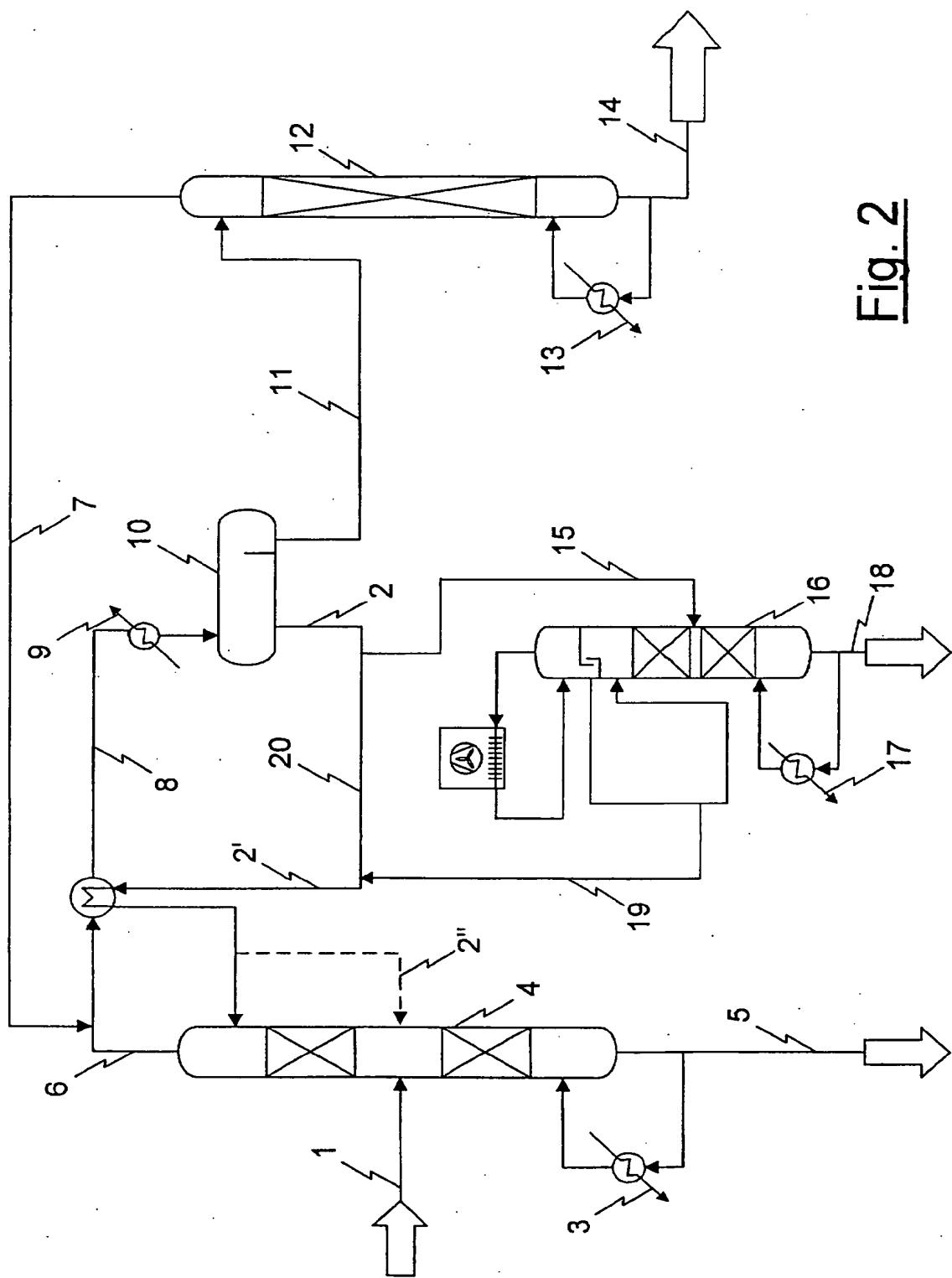
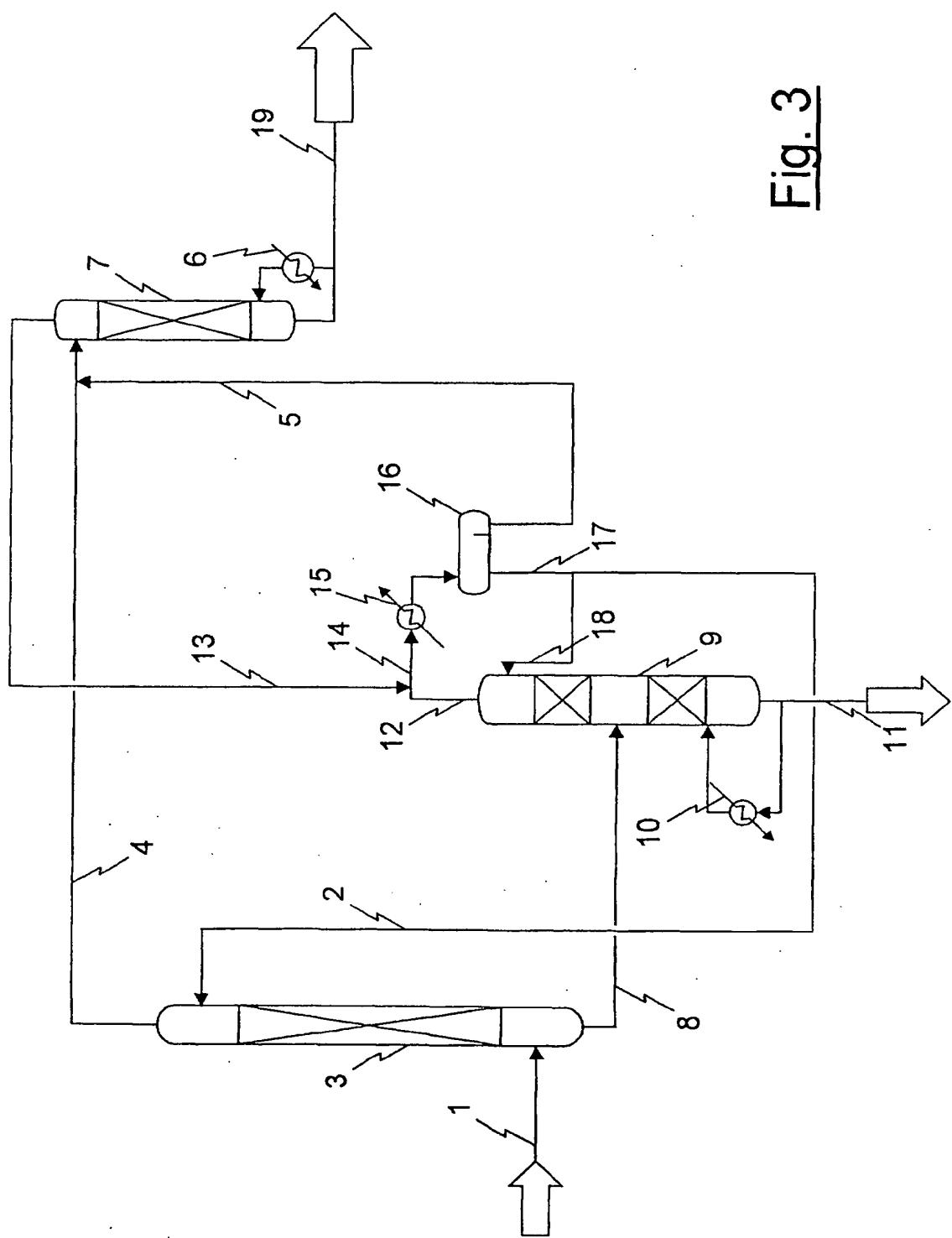


Fig. 2

Fig. 3

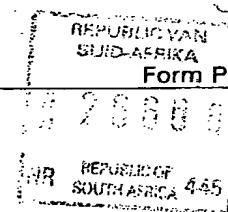
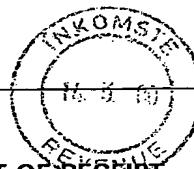
D.M. KISCH INC., Johannesburg

REPUBLIC OF SOUTH AFRICA
PATENTS ACT, 1978

APPLICATION FOR A PATENT AND ACKNOWLEDGEMENT OF RECEIPT

(Section 30 (1) - Regulation 22)

The grant of a patent is hereby requested by the undermentioned applicant
on the basis of the present application filed in duplicate.



| | | | |
|------------------------|----|----------|-------------------|
| PATENT APPLICATION NO. | | | AGENT'S REFERENCE |
| 21 | 01 | 20001295 | P/00/78247 |

| | | |
|--|--|--|
| FULL NAME(S) OF APPLICANT(S) | | |
| 71 | LINDE AKTIENGESELLSCHAFT | |
| | | |
| REGISTRAR OF PATENTS, DESIGNS, TRADE MARKS AND COPYRIGHT | | |
| ADDRESS(ES) OF APPLICANT(S) | | |
| | 2000 -03- 14 | |
| | Abraham-Lincoln-Strasse 21 65189 Wiesbaden Germany | |
| REGISTRATEUR VAN PATENTE, MODELLE, HANDELSMERKE EN OUTEURSREG | | |

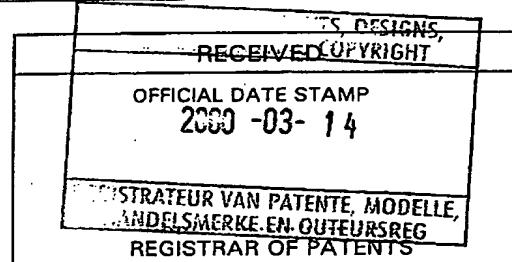
| | | |
|--------------------|---|--|
| TITLE OF INVENTION | | |
| 54 | PROCESS FOR SEPARATING OXYGENATES FROM A HYDROCARBON FLOW | |
| X | THE APPLICANT CLAIMS PRIORITY AS SET OUT ON THE ACCOMPANYING FORM P.2. The earliest priority claimed is DE No. 199 11 910.4 dated 17-03-1999 | |
| | THIS APPLICATION IS FOR A PATENT OF ADDITION TO PATENT APPLICATION NO. 21 01 | |
| | THIS APPLICATION IS A FRESH APPLICATION IN TERMS OF SECTION 37 AND BASED ON APPLICATION NO. 21 01 | |

| | | |
|---------------------------------------|----|---|
| THIS APPLICATION IS ACCCOMPANIED BY : | | |
| X | 1 | A copy of specification two copies of a complete specification of 11 pages. |
| X | 2 | Drawings of 3 sheets. |
| X | 3 | Publication particulars and abstract (Form P.8. in duplicate). |
| X | 4 | A copy of Figure 1 of the drawings for the abstract. |
| | 5 | An assignment of invention. |
| X | 6 | Certified priority document(s) (State number). DE NO. 199 11 910.4 |
| X | 7 | Translation of priority document(s). |
| | 8 | An assignment of priority rights. |
| | 9 | A copy of Form P.2 and specification of S.A. Patent Application No. 21 01 |
| | 10 | A declaration and power of attorney on Form P.3. |
| | 11 | Request for ante-dating on Form P.4. |
| | 12 | Request for classification on Form P.9. |
| | 13 | |

DATED THIS 14 th DAY OF March 2000

Patent Attorney for the Applicant(s)

| | |
|---------------------|--|
| ADDRESS FOR SERVICE | |
| 74 | D.M. KISCH INC. 66 Wierda Road East Wierda Valley Sandton, Johannesburg |



D.M. KISCH INC. , Johannesburg

*Patent Attorneys & Trademark Agents
Attorneys & Notaries*

Form P.7

REPUBLIC OF SOUTH AFRICA

PATENTS ACT, 1978.

COMPLETE SPECIFICATION

(Section 30 (1) - Regulation 28)

| | | | | | |
|-------------------------------------|---|----------------------|-------|--------------------------|------------|
| PATENT APPLICATION NO. | | LODGING DATE. | | AGENT'S REFERENCE | |
| 21 | 01 | 20001295 | 22/23 | 14-03-2000 | P/00/78247 |
| INTERNATIONAL CLASSIFICATION | | | | | |
| 51 | C07C | | | | |
| FULL NAME(S) OF APPLICANT(S) | | | | | |
| 71 | LINDE AKTIENGESELLSCHAFT | | | | |
| FULL NAME(S) OF INVENTOR(S) | | | | | |
| 72 | 1. BECKER, Hans 2. GODORR, Sven | | | | |
| TITLE OF INVENTION | | | | | |
| 54 | PROCESS FOR SEPARATING OXYGENATES FROM A HYDROCARBON FLOW | | | | |

DescriptionProcess for separating oxygenates from a hydrocarbon flow

The invention relates to a process for separating oxygenates from a charge containing hydrocarbons and the oxygenates by liquid/liquid extraction with a solvent as extracting agent or by azeotropic distillation with the solvent as entraining agent.

Liquid products of the Fischer-Tropsch synthesis always contain, in addition to the desired hydrocarbons, also so-called oxygenates, such as carboxylic acids, ketones, aldehydes, esters and alcohols, i.e. hydrocarbon compounds with at least one oxygen atom in the molecule, the boiling point of which lies close to that of the respective hydrocarbons. Seeing that the polarity of the oxygenates differs clearly from that of the hydrocarbons, they often form azeotropic mixtures with same. Especially for hydrocarbons with more than approx. five to six carbon atoms in the molecule, the number of possible bonds is so great that there are always some oxygenates that form azeotropic mixtures with the desired hydrocarbons. It is, therefore, impossible to obtain these hydrocarbons as pure substances from the fractions containing them by distillation alone.

The organic acids can easily be neutralised and, therefore, removed by basic reacting solutions. The separation of the other oxygenates is more difficult. In principle, all processes developed for separating azeotropic mixtures can be used for this, e.g. absorption, extraction, extractive and azeotropic distillation and distillation at different pressure stages. Naturally, for economic reasons it should be possible to construct and operate the overall process at the lowest possible costs.

With one process that is used, for example (on a plant being constructed at the moment for the recovery of 1-octenes), first of all the organic acids are neutralised by means of an aqueous carbonate solution, the resultant salts are separated de decanting and in a further process step the other oxygenates are removed by means of an extractive distillation. With this process the 1-octene can, it is true, be

obtained with great purity related to all other oxygenates, but on the whole it is very complicated.

To separate all oxygenates jointly in one single process step by a liquid/liquid extraction or by an azeotropic distillation, no suitable solvent that can be used as extracting agent or entraining agent was available.

The object of the invention is, therefore, to find a solvent for oxygenates for the joint removal of the oxygenates from the largest possible spectrum of hydrocarbons. Another object of the invention is to indicate a simple process for separating the oxygenates.

According to the invention this object is achieved by a process with the characteristics of claim 1. Embodiments of the invention form the subject of the sub-claims.

Characterising of the invention is that the solvent is formed by water and at least one alcohol from the group methanol, ethanol, propanol and butanol.

With these solvents consisting of light alcohols and water, both with the extraction as well as the distillation good separating effects are obtained with regard to the oxygenates. With model charges tested until now, especially solvents with ethanol as light alcohol have proved successful, both for the azeotropic distillation as well as for the liquid/liquid extraction.

The removal of the oxygenates in one process step has not as yet been considered by the experts, seeing that the high requirements demanded of a suitable solvent could not be met. The advantages of the solvents according to the invention are: Their behaviour relative to the charge is largely inert, they are not corrosive, except for methanol non-toxic, thermally stable – can also be used in heated columns – have a sufficiently low freezing point, traces of the light alcohols in the product do not adversely affect its utility value and the solvents are commercially available at economic prices. The separation of the light alcohols from the hydrocarbons in question, required in the process, is particularly simple because of the low boiling point of the light alcohols. This will become clear from the embodiments of the process according to the invention proposed in the following.

With an advantageous embodiment of the process according to the invention, the charge and a solvent flow are fed to a first azeotropic distillation, and firstly a liquid flow containing the oxygenates is obtained and passed on to a use, and secondly a gas flow containing hydrocarbons and the solvent is separated, condensed and supercooled, and from the supercooled flow a hydrocarbon-rich and a solvent-rich phase are obtained by decanting, wherein the solvent-rich phase is fed as the solvent flow to the first azeotropic distillation.

The hydrocarbon-rich phase obtained during the decanting can be subjected to a distillatory solvent recovery, a practically solvent- and oxygenate-free hydrocarbon flow is obtained as valuable material and passed on to a use, and a gas flow stripped during the solvent recovery is mixed into the gas flow containing hydrocarbons and the solvent separated during the first azeotropic distillation, and the mixed flow is condensed and supercooled, and from the supercooled flow a hydrocarbon-rich and a solvent-rich phase are obtained by decanting, wherein the solvent-rich phase is fed as the solvent flow to the first azeotropic distillation.

The solvent-rich phase obtained during the decanting is advantageously heated before it is fed as the solvent flow to the first azeotropic distillation.

The gas flow containing hydrocarbons and the solvent that occurs during the first azeotropic distillation can be condensed in two successive stages, wherein in the first stage the partial condensation is carried out in indirect heat exchange with the solvent flow, thus heating the solvent flow.

The solvent flow can be fed in at the top theoretical plate of the first azeotropic distillation or at least partly at a plate further down. This facilitates the adjusting of a stable operation of the distillation in the case of fluctuations in the composition of the charge, and permits a better control of the separating effect during the distillation.

To remove water, at least a partial flow of the solvent-rich phase obtained during the decanting can be subjected to a second azeotropic distillation, during which practically pure water is obtained as sump product and a solvent flow with the reduced water content as head product. The second azeotropic distillation permits a simple separating of water from the partial flow. As a matter of fact, from organic acids in the charge, in a very slow reaction with alcohols, esters and accordingly also water can form, and in the long run the water content in the solvent could increase quite considerably.

The solvent flow with the reduced water content can be condensed completely and recovered as head product of the second azeotropic distillation, fed into an upper part of the first azeotropic distillation and used as reflux.

The solvent flow with the reduced water content can be drawn off as gaseous head product of the second azeotropic distillation and fed into a bottom part of the first azeotropic distillation and used there as stripping steam.

With another advantageous embodiment of the process according to the invention, the charge and a solvent flow are fed to a liquid/liquid extraction, and firstly a raffinate consisting of hydrocarbons and solvent residues and secondly, as extract, the solvent charged with the oxygenates and small quantities of hydrocarbons are obtained, wherein the extract is fed to a distillatory solvent regeneration and during the solvent regeneration on the one hand a liquid flow with the oxygenates is separated and passed on to a use, and on the other hand a gas flow containing the solvent and the hydrocarbons is obtained, which gas flow is condensed, supercooled and from the supercooled flow a hydrocarbon-rich phase and a solvent-rich phase are obtained by decanting, wherein the solvent-rich phase is fed partly as the solvent flow to the liquid/liquid extraction and the other part is used as reflux for the solvent regeneration.

The hydrocarbon-rich phase obtained during the decanting can be added to the raffinate from the liquid/liquid extraction.

The raffinate can be subjected to a solvent recovery and a practically solvent- and oxygenate-free hydrocarbon flow can be obtained as valuable material and passed on to a use and a gas flow stripped during the solvent recovery can be mixed into the gas flow that occurs during the solvent regeneration and be condensed together with same.

To remove water, at least a partial flow of the solvent-rich phase obtained during the decanting can be subjected to a second azeotropic distillation, during which practically pure water is obtained as sump product and a solvent flow with the reduced water content as head product.

The solvent flow with the reduced water content can be condensed completely and this liquid head product can be fed into the upper part of the distillatory solvent regeneration and used there as reflux.

The solvent flow with the reduced water content can alternatively be drawn off in the gaseous form and this gaseous head product can be fed into the bottom part of the first azeotropic distillation and used there as stripping steam.

The invention will be explained in greater detail with reference to three embodiments with three figures, wherein:

Figure 1 shows a process according to the invention with azeotropic distillation in an embodiment without water removal.

Figure 2 shows a process according to the invention with azeotropic distillation in an embodiment with water removal.

Figure 3 shows a process according to the invention with liquid/liquid extraction.

Figure 1 illustrates diagrammatically the essential parts of an azeotropic distillation for the joint separation of all oxygenates from a charge 1 containing hydrocarbons and the oxygenates. The charge 1 and a solvent flow 2 comprising water and ethanol are fed to an azeotropic distillation 4 heated indirectly by steam 3. During the distillation a liquid flow 5 containing the oxygenates is obtained and passed on

to a use, and in addition a gas flow 6 containing hydrocarbons and the solvent. The gas flow 6 is fed to a reflux gas flow 7 from a solvent recovery 12 that takes place downstream and the resultant gas flow 8 is condensed in indirect heat exchange with cooling water 9, supercooled and subjected to a decanting. During the decanting firstly a supercooled solvent-rich phase is obtained and fed as the solvent flow 2 to the azeotropic distillation 4, and secondly a hydrocarbon-rich phase 11 which is fed to the solvent recovery 12, which is heated by steam 13. A gas flow stripped during the solvent recovery 12 is used as reflux gas flow 7 and a practically solvent- and oxygenate-free hydrocarbon flow 14 from the solvent recovery 12 is passed on to a further use.

Figure 2 illustrates diagrammatically the same process as in Figure 1, but with additional possibilities for the further development of the process. A first partial flow 15 of the solvent flow 2 is subjected to a second azeotropic distillation 16, which is heated by steam 17. During this second azeotropic distillation 16, water 18 is removed and a corresponding solvent flow 19 with low water content is combined with a first partial flow 20 of the solvent flow 2 and fed as combined solvent flow 2' (the same as the solvent flow 2 in Figure 1) to the azeotropic distillation 4. Figure 2 furthermore illustrates that the supercooled flow 2' can be heated up in counter-current with the overall flow 8, expediently to close to the boiling point of the solvent, with the advantage that the overall flow 8 is pre-condensed and part of the cooling water 9 is saved. (Also flow 2 in Figure 1 can be heated up in the same manner in counter-current with flow 8). The flow 2" (indicated in broken lines in Figure 2) serves to indicate that the solvent flow 2' can be fed in at the upper plate of the azeotropic distillation 4 or at least partly at a plate further down. (This also applies to the solvent flow 2 in Figure 1).

Figure 3 illustrates diagrammatically a liquid/liquid extraction for the joint separation of all oxygenates from a charge 1 containing hydrocarbons and the oxygenates. The charge 1 and a solvent flow 2 comprising water and ethanol are fed to the liquid/liquid extraction 3. During the extraction firstly a raffinate 4 containing hydrocarbons and solvent residues is obtained in liquid form and is fed, together with an also liquid supplementary flow 5, to a solvent recovery 7 heated by steam 6. Secondly, as extract a solvent 8 charged with oxygenates and small

quantities of hydrocarbons is obtained in liquid form and subjected to a distillatory solvent regeneration 9, which is heated by steam 10. During the distillatory solvent regeneration 9, on the one hand a liquid flow 11 containing the oxygenates is obtained and passed on to a use. On the other hand, a gas flow 12 containing the solvent and the hydrocarbons is obtained and a reflux gas flow 13 from the solvent recovery 7 is added to the gas flow 12, and as flow 14 is condensed in counter-current with cooling water 15, supercooled and by decanting 16 a supercooled solvent-rich phase 17 is branched off and used partly as the solvent flow 2 of the liquid/liquid extraction 3 and the other part 18 is used as reflux for the distillatory solvent regeneration 9. Naturally, the partial flow 18 used as reflux, prior to its use in the solvent regeneration 9, can be heated to close to its boiling point in counter-current with the flow 14, resulting in the partial condensation of the latter. During the decanting 16, in addition to the solvent-rich phase 17, a hydrocarbon-rich phase is obtained and used as the supplementary flow 5. A practically solvent- and oxygenate-free hydrocarbon flow 19 from the solvent recovery 7 is obtained as liquid product and passed on to a further use.

* * *

Patent claims

1. Process for separating oxygenates from a charge containing hydrocarbons and the oxygenates by liquid/liquid extraction with a solvent as extracting agent or by azeotropic distillation with the solvent as entraining agent, **characterised in that the solvent is formed by water and at least one alcohol from the group methanol, ethanol, propanol and butanol.**
2. Process according to claim 1, characterised in that the charge and a solvent flow are fed to a first azeotropic distillation, and firstly a liquid flow containing the oxygenates is obtained and passed on to a use, and secondly a gas flow containing hydrocarbons and the solvent is separated, condensed and supercooled, and from the supercooled flow a hydrocarbon-rich and a solvent-rich phase are obtained by decanting, wherein the solvent-rich phase is fed as the solvent flow to the first azeotropic distillation.
3. Process according to claim 2, characterised in that the hydrocarbon-rich phase obtained during the decanting is subjected to a distillatory solvent recovery, a practically solvent- and oxygenate-free hydrocarbon flow is obtained as valuable material and passed on to a use, and a gas flow stripped during the solvent recovery is mixed into the gas flow containing hydrocarbons and the solvent separated during the first azeotropic distillation, and the mixed flow is condensed and supercooled, and from the supercooled flow a hydrocarbon-rich and a solvent-rich phase are obtained by decanting, wherein the solvent-rich phase is fed as the solvent flow to the first azeotropic distillation.
4. Process according to claim 2 or 3, characterised in that the solvent-rich phase obtained during the decanting is advantageously heated before it is fed as the solvent flow to the first azeotropic distillation.
5. Process according to claim 4, characterised in that the gas flow containing hydrocarbons and the solvent that occurs during the first azeotropic distillation is condensed in two successive stages, wherein in the first stage

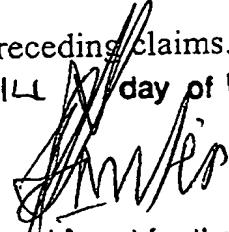
the partial condensation is carried out in indirect heat exchange with the solvent flow, thus heating the solvent flow.

6. Process according to any one of the claims 2 to 5, characterised in that the solvent flow is fed in at the top theoretical plate of the first azeotropic distillation or at least partly at a plate further down.
7. Process according to any one of the claims 2 to 6, characterised in that to remove water, at least a partial flow of the solvent-rich phase obtained during the decanting is subjected to a second azeotropic distillation, during which practically pure water is obtained as sump product and a solvent flow with the reduced water content as head product.
8. Process according to claim 7, characterised in that the solvent flow with the reduced water content is condensed completely and recovered as head product of the second azeotropic distillation, fed into an upper part of the first azeotropic distillation and used as reflux.
9. Process according to claim 7, characterised in that the solvent flow with the reduced water content is drawn off as gaseous head product of the second azeotropic distillation and fed into a bottom part of the first azeotropic distillation and used there as stripping steam.
10. Process according to claim 1, characterised in that the charge and a solvent flow are fed to a liquid/liquid extraction, and firstly a raffinate consisting of hydrocarbons and solvent residues and secondly, as extract, the solvent charged with the oxygenates and small quantities of hydrocarbons are obtained, wherein the extract is fed to a distillatory solvent regeneration and during the solvent regeneration on the one hand a liquid flow with the oxygenates is separated and passed on to a use, and on the other hand a gas flow containing the solvent and the hydrocarbons is obtained, which gas flow is condensed, supercooled and from the supercooled flow a hydrocarbon-rich phase and a solvent-rich phase are obtained by decanting, wherein the

solvent-rich phase is fed partly as the solvent flow to the liquid/liquid extraction and the other part is used as reflux for the solvent regeneration.

11. Process according to claim 10, characterised in that the hydrocarbon-rich phase obtained during the decanting is added to the raffinate from the liquid/liquid extraction.
12. Process according to claim 10 or 11, characterised in that the raffinate is subjected to a solvent recovery and a practically solvent- and oxygenate-free hydrocarbon flow is obtained as valuable material and passed on to a use and a gas flow stripped during the solvent recovery is mixed into the gas flow that occurs during the solvent regeneration and is condensed together with same.
13. Process according to claim 10 or 11, characterised in that to remove water, at least a partial flow of the solvent-rich phase obtained during the decanting is subjected to a second azeotropic distillation, during which practically pure water is obtained as sump product and a solvent flow with the reduced water content as head product.
14. Process according to claim 13, characterised in that the solvent flow with the reduced water content is condensed completely and this liquid head product is fed into the upper part of the distillatory solvent regeneration and used there as reflux.
15. Process according to claim 13, characterised in that the solvent flow with the reduced water content is drawn off in the gaseous form and this gaseous head product is fed into the bottom part of the first azeotropic distillation and used there as stripping steam.
16. Process according to claim 1, substantially as herein described with reference to the accompanying drawings.
17. The product produced by the process of any one of the preceding claims.

Dated this 11th day of March 2000


Patent Attorney / Agent for the Applicant

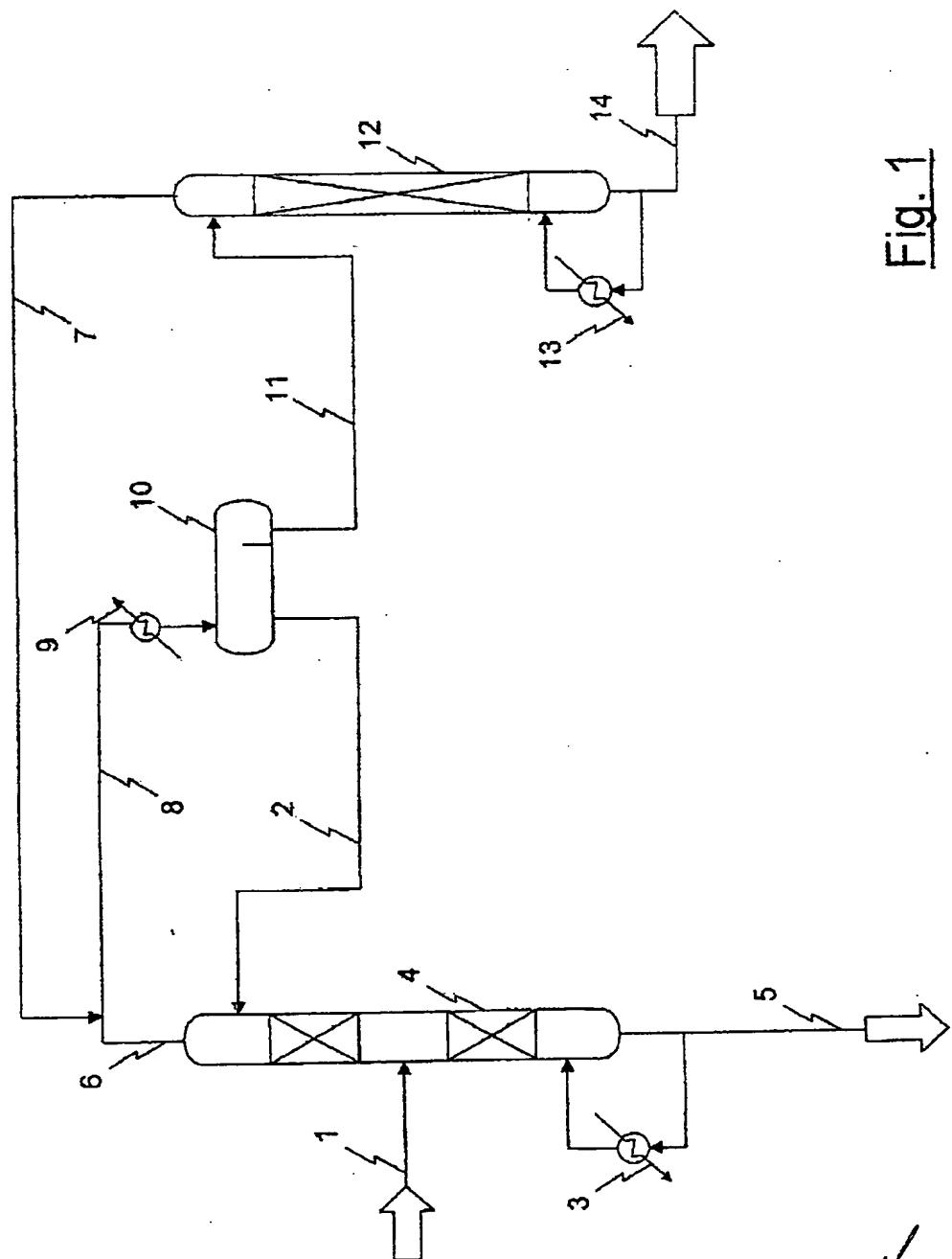


Fig. 1

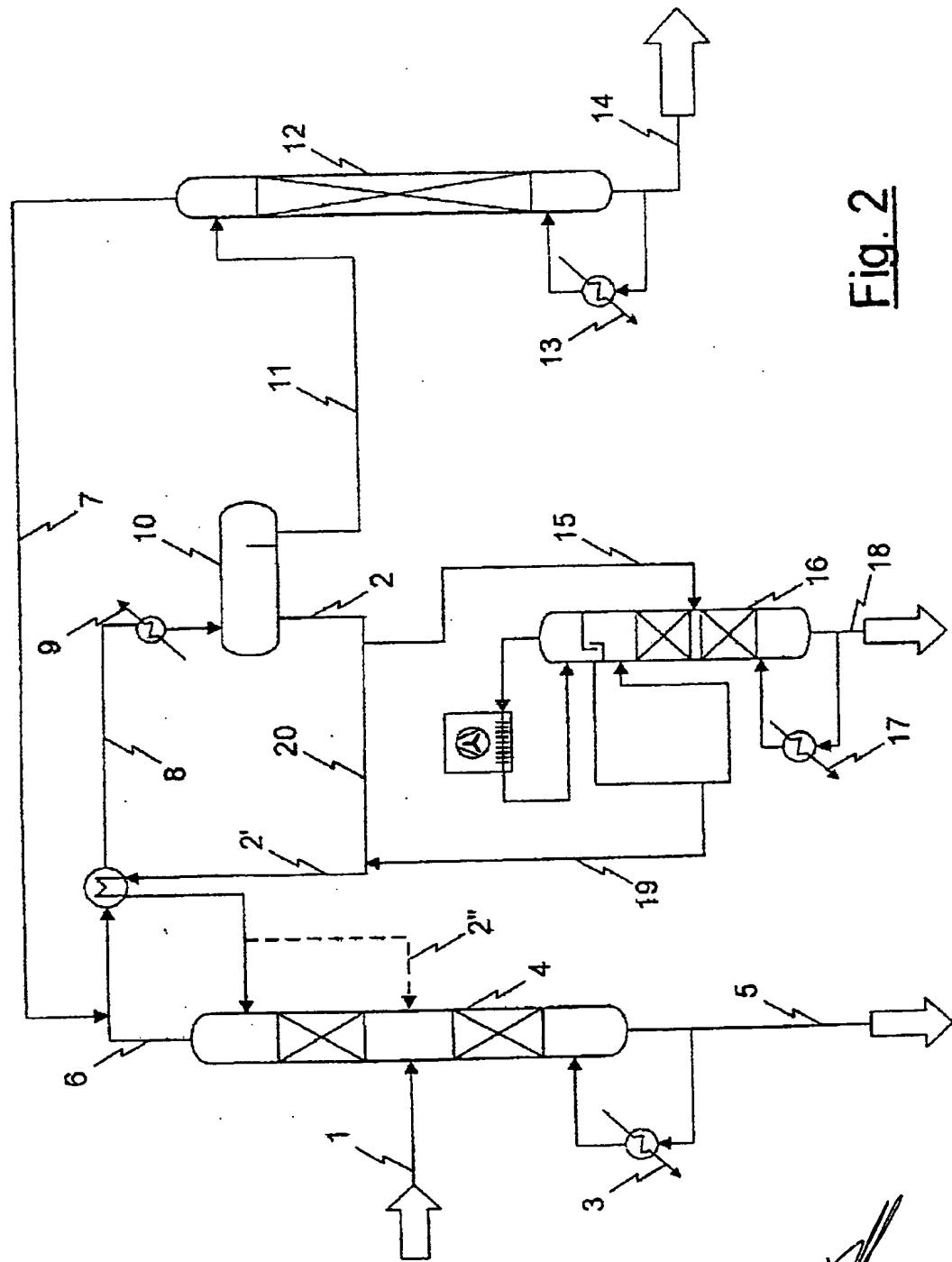


Fig. 2

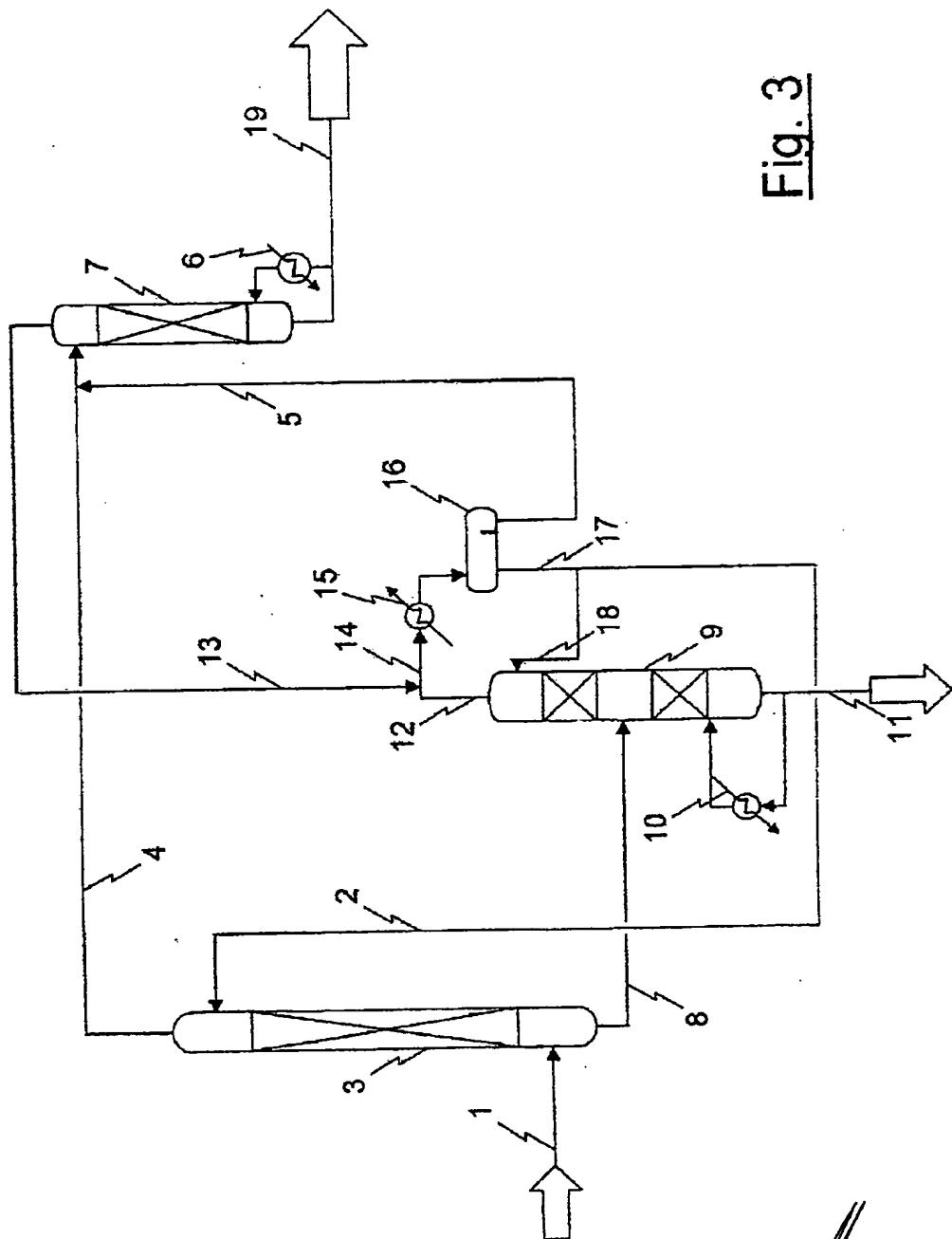


Fig. 3